

527, 417

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

11 MAR 2005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/026385 A1

- (51) 国際特許分類⁷: A61M 25/01
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011807
 (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 17 日 (17.09.2003)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2002-276139 2002 年 9 月 20 日 (20.09.2002) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社アイ. エス. テイ (I.S.T CORPORATION) [JP/JP];
 〒520-2153 滋賀県 大津市 一里山5丁目13番13号 Shiga (JP).
 (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 阪根 信一 (SAKANE, Shinichi) [JP/JP]; 〒520-2153 滋賀県 大津市 一里山5丁目13番13号 株式会社アイ. エス. テイ内 Shiga (JP). 山田 弘志 (YAMADA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒520-2153 滋賀県 大津市 一里山5丁目13番13号 株式会社アイ. エス. テイ内 Shiga (JP). 古閑 森 淳 (KOGAMORI, Jun) [JP/JP]; 〒520-2153 滋賀県 大津市

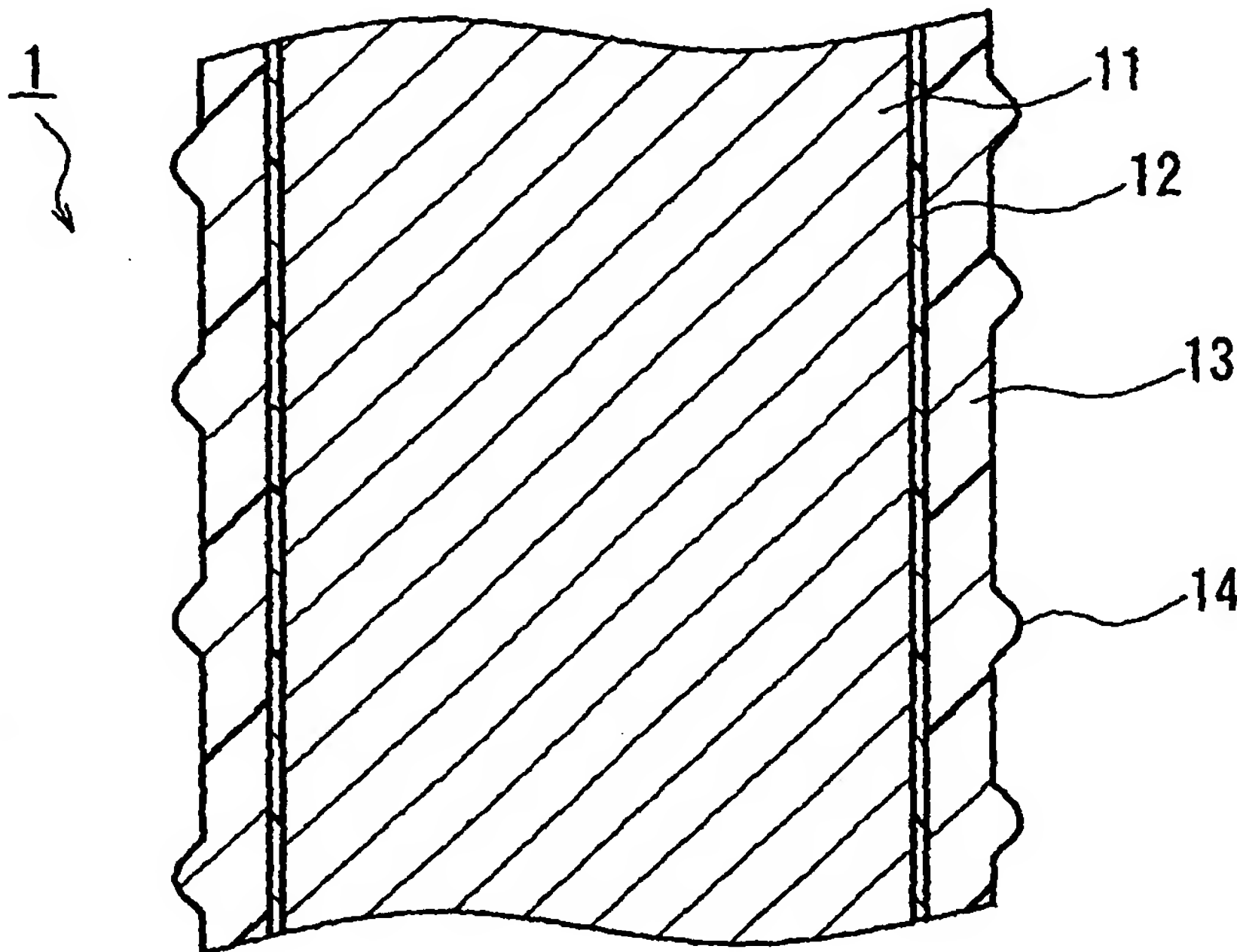
一里山5丁目13番13号 株式会社アイ. エス. テイ内 Shiga (JP). 青山 智栄 (AOYAMA, Chisaka) [JP/JP]; 〒520-2153 滋賀県 大津市 一里山5丁目13番13号 株式会社アイ. エス. テイ内 Shiga (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒530-6026 大阪府 大阪市 北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).
 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
 (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

(54) Title: MEDICAL GUIDE WIRE AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 医療用ガイドワイヤー及びその製造方法



(57) Abstract: A medical guide wire (1) produced by forming at least a fluororesin coating layer (13) on the surface of a metal wire (11), wherein a particulate material is present in the fluororesin coating layer (13) in a state covered with the coating layer and at least part of the particulate material forms projections (14) on the surface. The invention provides a medical guide wire which can be produced at a low production cost without adverse influence on the strengths and exhibits a low frictional resistance, and a process for the production thereof.

(57) 要約: 金属製ワイヤー(11)の表面に少なくともフッ素樹脂被膜層(13)が形成されている医療用ガイドワイヤー(1)であって、フッ素樹脂被膜層(13)に粒子状物質が存在し、前記フッ素樹脂被膜層は粒子状物質を覆い、かつ前記粒子状物質の少なくとも一部は表面凸形状の突起(14)に形成されている。こ

れにより、製造コストが安く、強度に影響を与えず、かつ摩擦抵抗も低い医療用ガイドワイヤー及びその製造方法を提供する。

WO 2004/026385 A1



OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

医療用ガイドワイヤー及びその製造方法

技術分野

本発明は、検査及び治療において人体内へ直接、又は血管を通して挿入されるカテーテルを誘導するために用いられる医療用ガイドワイヤー
5 とその製造方法に関するものである。

背景技術

人体に対する医療行為は患者に多大な負担を掛けるため、従来の切開術式に代わり体腔内へ直接カテーテル等の医療器具を挿入し、その状態において体内の検査また治療が導入されるようになってきた。このよう
10 にカテーテルを使用する場合、目的とする体内の部位まで導入するカテーテル内にガイドワイヤーを挿通させ、ガイドワイヤーに誘導させてカテーテルを目的とする部位まで導くものである。

カテーテルを挿入する際にガイドとなるガイドワイヤーを先に挿入し、ガイドワイヤー沿いにカテーテルを体内に挿入するに際し、カテーテル
15 とガイドワイヤーの隙間はクリアランスが狭く、また人体へ挿入する際に血液が流入し摩擦抵抗が生じて、カテーテル内周面にガイドワイヤーが密着したりしてトラブルが発生し易い。従って、ガイドワイヤーとカテーテルとの摩擦抵抗を下げるために、芯線となるガイドワイヤー上にフッ素樹脂をコーティングし、ガイドワイヤーがカテーテル内へ円滑に
20 進行するように図られている（特開平 3 - 4 1 9 6 6 号公報）。

しかし、芯線表面にフッ素樹脂を平滑にコーティングしたガイドワイヤーは、フッ素樹脂が持つ低摩擦性によって摩擦抵抗は低下するものの、平滑であるために内周面に密着し、フッ素樹脂の効果は十分でなかった。そこで、更にカテーテルとガイドワイヤーとの摩擦抵抗を小さくするた
25 めに、ガイドワイヤー自体の外周面に凹凸状に成形したり（特開平 1 1

ー 1 9 2 1 7 号公報)、外側にヘリカルコイルを巻いた例(特開平 1 1
ー 1 7 8 9 3 0 号公報、特表 2 0 0 0 - 5 0 9 6 4 1 号公報)が提案さ
れている。

しかし、前記従来例は、いずれの場合においても芯材を加工する必要
5 があり、工程は複雑化し、さらに芯材の加工によるワイヤーの強度や弾
性率等の特性の変化を起こしたり、また、芯材加工によるコストアップ
の問題もあり、摩擦抵抗もそれほど改善されていないという問題があっ
た。

発明の開示

10 本発明は、前記従来の問題を解決するため、製造コストが低く、強度
に影響を与えず、かつ摩擦抵抗も低い医療用ガイドワイヤー及びその製
造方法を提供することを目的とする。

本発明の医療用ガイドワイヤーは、金属製ワイヤーの表面に少なくと
もフッ素樹脂被膜層が形成されている医療用ガイドワイヤーであって、
15 前記フッ素樹脂被膜層に粒子状物質が存在し、前記フッ素樹脂被膜層は
粒子状物質を覆い、かつ前記粒子状物質の少なくとも一部は表面凸形状
の突起に形成されていることを特徴とする。

本発明の医療用ガイドワイヤーの製造方法は、金属製ワイヤーの表面
に少なくともフッ素樹脂被膜層を形成した医療用ガイドワイヤーの製造
20 方法であって、フッ素樹脂ディスパージョン中に突起用粒子状物質を混
合してコーティング溶液を調製し、前記溶液を前記金属製ワイヤーの表
面に塗布し、乾燥後、前記フッ素樹脂ディスパージョンのフッ素樹脂の
融点以上に加熱焼成することにより、前記フッ素樹脂被膜層に粒子状物
質を存在させ、前記フッ素樹脂被膜層は粒子状物質を覆い、かつ前記粒
25 子状物質の少なくとも一部は表面凸形状の突起に形成することを特徴と
する。

本発明の別の医療用ガイドワイヤーの製造方法は、金属製ワイヤーの表面にプライマー層とフッ素樹脂被膜層をこの順番で形成した医療用ガイドワイヤーの製造方法であって、プライマー溶液及びフッ素樹脂ディスパーション溶液から選ばれる少なくとも一つの溶液中に粒子状物質を混合し、前記プライマー溶液とフッ素樹脂ディスパーション溶液を前記金属製ワイヤーの表面にこの順番に塗布し、乾燥し、最終工程で前記フッ素樹脂ディスパーションのフッ素樹脂の融点以上に加熱焼成することにより、最外層の前記フッ素樹脂被膜層が前記粒子状物質を覆い、かつ前記粒子状物質の少なくとも一部を表面凸形状の突起に形成することを特徴とする。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の実施例 1 で得られたフッ素樹脂被覆ワイヤーの SEM 写真外観図（220 倍）である。

図 2 は同、模式的断面図である。

図 3 は本発明の実施例における摩擦抵抗値を測定する方法を示す説明図である。

図 4 は本発明の比較例 1 で得られたフッ素樹脂被覆ワイヤーの SEM 写真外観図（220 倍）である。

図 5 は本発明の比較例 2 で得られたフッ素樹脂被覆ワイヤーの SEM 写真外観図（220 倍）である。

図 6 は本発明の実施例 3 で得られたフッ素樹脂被覆ワイヤーの SEM 写真外観図（220 倍）である。

図 7 は同、模式的断面図である。

図 8 は本発明の実施例における突起部の高さを測定する方法を示す説明図。

1, 20 : フッ素樹脂被覆ワイヤー, 2 : 樹脂製チューブ, 3 : 金属

製治具， 4：クリップ， 5：引張試験機， 7：固定チャック， 11， 21：超弾性合金ワイヤー， 12， 22：プライマー層， 13， 23：フッ素樹脂被膜層， 14， 24：突起， 25：ホウ酸アルミニウム粒子

発明を実施するための最良の形態

- 5 本発明においては、粒子状物質をプライマー層又はフッ素樹脂被膜層に入れてもよいし、両層に入れても良い。最終工程で前記フッ素樹脂ディスプレイのフッ素樹脂の融点以上に加熱焼成することにより、最外層のフッ素樹脂被膜層が粒子状物質を覆う。粒子状物質は所定の平均粒子径のものをを用いるが、その中でも比較的大きなものや凝集粒子が表面凸形状の突起に形成される。

- 本発明の好ましい例において、フッ素樹脂被膜層と突出した凸状のフッ素樹脂部とは、一体化焼成されている。これにより、凸状フッ素樹脂粒子は滑らかな突起に形成され、これが摩擦抵抗を下げるのに寄与する。すなわち、滑らかな突起であれば、これと接触する物体（樹脂製チューブ）とは点接触になり、摩擦抵抗が下がる。この結果、カテーテルなどの医療用ガイドワイヤーに有用となる。

- 前記において、滑らかな突起か否かは、走査型電子顕微鏡（SEM）により倍率220倍で観察して判断する。倍率があまりに小さいと（例えば肉眼観察）、多くの突起は相対的に滑らかに見え、逆に倍率があまりに高いと（例えば1000倍）、多くの突起は相対的に急峻に見える。従って、倍率を決めることは重要である。なお、220倍の倍率であれば、例えば直径約0.35mm程度の医療用ガイドワイヤーの直径部分が1視野に入り、直径部分の全体観察ができるので都合が良い。

- フッ素樹脂被膜層に粒子状物質を含ませる場合は、粒子状物質がフッ素樹脂であることが好ましい。両者は一部相溶し、より強固に一体化焼成される。

フッ素樹脂被膜層及びフッ素樹脂突起は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、ポリ弗化ビニリデン（PVDF）、ポリ弗化ビニル（PVF）、
5 F）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体（PETFE）から選ばれる少なくとも一つを含むことが好ましい。この中でもポリテトラフルオロエチレン（PTFE）及びテトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）から選ばれる
10 少なくとも一つであることが好ましい。融点が比較的高く、人体に安全だからである。

前記フッ素樹脂被膜層の厚みが、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この厚さであれば、ワイヤーの医療操作に影響を与えないからである。また、前記突起の平均高さが、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$
15 m 以下であることが好ましい。この範囲であれば摩擦を低くするのに好適である。また、前記フッ素樹脂被膜層表面は、平坦部と多数の凸部が混在していることが好ましい。このような形態は、摩擦性の向上に好適である。さらに、前記凸状のフッ素樹脂部の密度が、平均1個/ $0.01\ \text{mm}^2$ 以上であることが、摩擦を下げるために好ましい。

20 また、フッ素樹脂被膜層表面の凸状の突起形状を望ましいものにし、滑り性を向上させるためには、ワイヤー表面にフッ素樹脂をコーティングし焼成することにより、フッ素樹脂被膜層は溶融し平坦部分を形成し、突起用フッ素樹脂粒子も焼成により溶融一体化するが、焼成後も滑らかな粒子形状をとどめて凸部分を形成し、滑り性に寄与させることが好ま
25 しい。そのためにはフッ素樹脂ディスパージョンは未焼成フッ素樹脂粒子を液体中に分散させたものが好ましく、また前記突起用フッ素樹脂粒

子は焼成された粒子を混合することが好ましい。

- また融点の異なるフッ素樹脂を混合することも好ましく、融点の低いフッ素樹脂ディスパージョンにそれよりも融点の高いフッ素樹脂粒子を混合することによりフッ素樹脂粒子の溶融変形を抑え滑り性の優れたフッ素樹脂被膜層を形成することができる。例えばFEP（融点255～265℃）やPFA（融点305℃）のディスパージョンに突起用PTFE（融点327℃）粒子を混合したものや、未焼成PTFEディスパージョンに焼成された突起用PTFE粒子を混合することができ、条件によってこれらを種々組み合わせることができる。
- 10 また本発明の医療用ガイドワイヤーの製造方法は金属製ワイヤーの表面にフッ素樹脂層を成形した医療用ガイドワイヤーの製造方法であって、フッ素樹脂ディスパージョンの中に突起用フッ素樹脂粒子を混合してコーティング溶液を調整し、前記溶液を前記金属製ワイヤーの表面に塗布し、前記フッ素樹脂ディスパージョンの融点以上に加熱焼成することにより前記金属製ワイヤーの表面にフッ素樹脂被膜と前記フッ素樹脂被膜から突出した凸状のフッ素樹脂部とを一体化して滑らかな突起を形成する。

- ガイドワイヤー表面へのフッ素樹脂ディスパージョンあるいはプライマー溶液の塗布方法は、刷毛塗り、スプレーなどいずれの方法でも良いが、均一に塗布するためにはディッピング方法が好ましい。またフッ素樹脂の焼成温度は300～450℃になるためフッ素樹脂コーティングワイヤーを焼成後、フッ素樹脂の溶融状態から急冷することにより、金属性ワイヤーが焼鈍され剛性を失うことを防ぐことができるとともに、フッ素樹脂層も急冷されることにより硬い被膜層を得ることができる。
- 25 ここで急冷とは、フッ素樹脂の溶融状態から50～100℃/秒程度の速度で冷却することをいう。好ましい条件は金属性ワイヤーの線径や材

質あるいはフッ素樹脂の厚み、焼成温度などによって決めることができる。

本発明方法においては、前記被覆用フッ素樹脂ディスパージョン中のフッ素固形分濃度が、20～60重量%であることが好ましい。前記の
5 範囲であれば、ディスパージョンとして安定である。

また、前記凸部形成用フッ素樹脂粒子の添加量をA、前記フッ素樹脂ディスパージョン中の固形分をBとしたとき、 $[A / (A + B)] \times 100$ が1～60重量%であることが好ましい。好ましい低摩擦性を付与するためである。前記フッ素樹脂ディスパージョン中の被膜用フッ素樹脂微粒子の平均粒子径は、光散乱法の測定で約0.20～0.30 μm
10 が好ましい。前記突起用フッ素樹脂粒子の平均粒子径は、0.5 μm 以上30 μm 以下であることが好ましい。この範囲であれば摩擦を低くするのに好適である。なお、突起用フッ素樹脂粒子の直径がフッ素樹脂被膜の厚みより大きい場合は、被膜用フッ素樹脂と一体化焼成されるので、
15 ほとんどは溶融変形して滑らかな突起となる。突起用フッ素樹脂粒子の直径がフッ素樹脂被膜の厚みより小さい場合は、突起用フッ素樹脂粒子の添加量を多くし、粒子を積層させることにより被膜から突出させる。

本発明においては、プライマー層に粒子状物質を混合しておいても良い。このようにすると、最外層の前記フッ素樹脂被膜層が粒子状物質を
20 覆い、かつ表面凸形状の突起に形成できる。ここでプライマー層とは、ガイドワイヤーの金属表面と最外層のフッ素樹脂層との密着性を向上する層のことである。この場合粒子状物質は、フッ素樹脂か又はフッ素樹脂被膜層よりも融点の高い耐熱性物質が好ましい。フッ素樹脂を焼成した後も明瞭に粒子の突起が形成されるからである。粒子状物質はフッ素
25 樹脂、ガラス、金属、プラスチック、無機粉末及びセラミックスから選ばれる少なくとも一つの粒子であっても良い。粒子状物質の平均粒子径

はプライマー層の被膜厚み以上であって平均粒子径が $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。また、前記フッ素樹脂被膜層の厚みは、
1 μm 以上 50 μm 以下であることが好ましい。また、前記突起の平均
高さが、0.1 μm 、以上 20 μm 以下であることが好ましい。前記粒
5 子状物質の存在量は、前記プライマー溶液の固形分重量に対して 1 ~ 50 重量%であることが好ましい。

本発明において、金属製ワイヤーは、太さがストレート状又は先端先
細のテーパー状のものに好適に適用できる。材料は超弾性合金が好まし
く、例えば Ti-Ni (Ni:49-51 atomic%, Ti-Ni に第3元素を添加したものも含
10 む), Cu-Al-Zn (Al:3-8 atomic%, Zn:15-28 atomic%), Fe-Mn-Si (Mn:30
atomic%, Si:5 atomic%), Cu-Al-Ni (Ni:3-5 atomic%, Al:28-29 atomic%), Ni-
Al (Al:36-38 atomic%), Mn-Cu (Cu:5-35 atomic%), Au-Cd (Cd:46-50
atomic%) などである。これらの合金は、超弾性合金又は形状記憶合金
として知られている。この中でも Ti-Ni 合金が好ましい。太さは組
15 み合わせて使用されるカテーテルの内径によって選定することが好まし
い。具体的には約 0.3 mm ~ 約 1 mm 程度の径のワイヤーがよく利用
される。

実施例

以下実施例を用いて、本発明をさらに具体的に説明する。

20 (1) 摩擦抵抗値の測定方法

図 3 に示すように、直径 90 mm の金属製治具 3 にポリウレタン樹脂
製チューブ（内径 2.5 mm、外径 4.0 mm 長さ 200 mm）2 を半
周分にわたり接着固定しこの治具 3 を引張試験機の固定チャック 7 に取
り付けた。

25 その後前記フッ素樹脂被覆ワイヤー 1 を前記ポリウレタン樹脂チュー
ブに挿入しワイヤーの一方を引張試験機 5 のクリップ 4 に固定し、他方

はフリーの状態です。矢印 6 の方向に 1 分間に 50 mm の速度で引張り、このときの荷重を測定することによりワイヤー 1 とポリウレタン樹脂製チューブとの摩擦抵抗を測定した。引張り強さが小さいほど摩擦抵抗は小さいことになる。測定は、ガイドワイヤーの任意の点の 50 mm 部分の摩擦抵抗値を引張試験機で測定し、その値をチャートに記録させそのデータより平均値を算出した。

(2) フッ素樹脂で被覆された突起部の高さの測定方法

日本のキーエンス社製、超深度形状測定顕微鏡”VK-8550”を用いて、下記の条件で測定した。

10 照射レーザ：半導体レーザ、波長 685 nm

出力：0.45 mW

倍率：100 倍

測定深さ：5 μ m

移動ピッチ：0.05 μ m

15 レーザスキャン：9 Hz

レーザ照射角度：垂直（上方からストレートに照射し、反射光を受光部で受光する。）

測定方法は、図 8 に示すように、レーザ光 a 1 をストレートに照射し、反射光 a 2 を図示しない受光部で受光し、その焦点距離からこの部分の距離（深さ）を測定する。このように突起部 14 でも同様にレーザ光 b 1 の照射により、反射光 b 2 を受光し、その焦点距離より、この位置の距離を測定する。すなわち、試料の一定面積部において試料の凹凸状態をその焦点距離から順次測定し、a 1 照射部を平坦部として、突起部 14 の高さを算出する。測定は、1 サンプル 5 箇所の測定値より平均値で算出した。

（実施例 1）

長さ 2 m、直径 0.35 mm の Ti-Ni (Ni:49-51 atomic%) 超弾性合金ワイヤーに、粘度 110 c p (23℃) に調整したプライマー溶液（固形分濃度 35% の "855-300"（デュポン社製商品名））を乾燥後の厚さで約 1 μm の厚さにコーティングし、10 分間常温で自然乾燥した。その後、150℃で30分間加熱した。

別に、最外層のフッ素樹脂として、"855-510"（デュポン社製商品名）の被膜用フッ素樹脂ディスパージョンを用いた。フッ素樹脂固形分濃度は50重量%であった。このディスパージョンに突起形成用 PTFE 粒子（旭硝子社製商品名 "L150J"）（平均粒子径約 9 μm）を前記ディスパージョンのフッ素樹脂重量に対して20重量%添加して混合し、これをコーティング液とした。

このコーティング液を、前記プライマー溶液をコートしたワイヤーにコーティングし、1分間常温（25℃）で自然乾燥し、200℃で10分間加熱し、その後450℃で1分間焼成し、室温まで冷却した。フッ素樹脂被膜層の平滑な部分の厚さは約 5 μm、突起部の平均高さは約 3.5 μm であった。

このようにして得られたフッ素樹脂被覆ワイヤーの外観を図1に示す。図1は走査型電子顕微鏡（SEM）により倍率220倍で観察した写真である。図1から明らかなとおり、フッ素樹脂被膜層とそのフッ素樹脂被膜層表面に少なくとも平均1個/0.01 mm²以上の割合で凸状物が成形され、フッ素樹脂粒子とフッ素樹脂が一体化焼成され、凸状フッ素樹脂粒子は滑らかな突起に形成されていることがわかる。

図2は、図1の模式的断面図である。フッ素樹脂被覆ワイヤー1は、超弾性合金ワイヤー11の表面に、プライマー層12とフッ素樹脂被膜層13とフッ素樹脂粒子による突起14が一体化焼成されていた。

得られたフッ素樹脂被覆ワイヤーの摩擦抵抗値を測定した。この結果、

実施例 1 のワイヤーの平均摩擦抵抗値は 2. 0 g であった。

(実施例 2)

実施例 1 において被膜用フッ素樹脂ディスパージョンに P T F E よりも融点が高い P F A 微粒子分散ディスパージョンを用い、フッ素樹脂被
5 膜形成時の焼成温度を変更した以外は実施例 1 と同様に実験を行った。
P F A 微粒子分散ディスパージョンに突起形成用 P T F E 粒子（平均粒子径約 9 μ m）をフッ素樹脂重量に対して 2 0 重量%添加して混合し、長さ 2 m、直径 0. 3 5 mm の超弾性合金ワイヤーにコーティングした。コーティング終了後、1 分間常温で自然乾燥し、2 0 0 $^{\circ}$ C で 1 0 分間加
10 熱し、その後 3 8 0 $^{\circ}$ C で 1 分間焼成し、室温まで冷却した。フッ素樹脂被膜の平らな部分の厚さは約 5 μ m、突起部の平均高さは約 4 μ m であった。また、実施例 2 のワイヤーの平均摩擦抵抗値は 1. 8 g であった。

(比較例 1)

実施例 1 において、突起形成用 P T F E 粒子をフッ素樹脂ディスパー
15 ジョンに添加しなかった以外は、実施例 1 と同様にフッ素樹脂被膜を形成した。

フッ素樹脂被覆ワイヤーの外観を図 4 に示す。図 4 は走査型電子顕微鏡（S E M）により倍率 2 2 0 倍で観察した写真である。図 4 から明らか
20 かなとおり、均一な厚さのフッ素樹脂被膜層が形成されていた。

このフッ素樹脂被覆ワイヤーの摩擦抵抗値を実施例 1 と同様に測定したところ、ワイヤーの平均摩擦抵抗値は 4. 5 g であった。

(比較例 2)

平均粒子径 9 μ m の P T F E 粒子をワイヤー表面に粉体塗装し 4 5 0 $^{\circ}$ C の温度で 1 分間フッ素樹脂を焼成した。

25 フッ素樹脂被覆ワイヤーの外観を図 5 に示す。図 5 は走査型電子顕微鏡（S E M）により倍率 2 2 0 倍で観察した写真である。図 5 から明ら

かなとおり、フッ素樹脂被膜層は凸凹状であった。

このフッ素樹脂被覆ワイヤーの摩擦抵抗を実施例 1 と同様に測定したところ、ワイヤーの平均摩擦抵抗値は 3.8 g であった。

(実施例 3)

- 5 長さ 2 m、直径 0.35 mm の Ti-Ni (Ni:49-51 atomic%) 超弾性合金ワイヤーを用意した。次いでプライマー溶液として固形分濃度 35 % の "855-300" (デュポン社製商品名) に平均粒子径 3 μ m のホウ酸アルミニウム "PF03" (四国化成工業社製商品名) を 10 w t % 混合分散させ、
10 が約 1.0 μ m の厚さになるよう浸漬方法でコーティングし、10 分間常温で自然乾燥しその後、150℃で30分間加熱した。乾燥後のプライマー被膜面は多数の凸形状のホウ酸アルミニウムがワイヤー表面に析出したような形でプライマー被膜とともにコーティングされていた。

- 次に最外層のフッ素樹脂層として P T F E からなるフッ素樹脂微粒子
15 の平均直径が光散乱法の測定で約 0.20 μ m である被膜用フッ素樹脂ディスパーション (旭硝子社製商品名 "A D - 1") を用いた。フッ素樹脂固形分濃度は 60 w t % であり (トライトン) ポリオキシエチレン (10) オクチルフェニルエーテルを用い 150 CP の粘度に調整しこのディスパーションを最外フッ素樹脂層のコーティング液とした。

- 20 このコーティング液を、前記プライマーをコートしたワイヤー表面にディッピングによりコーティングし、1 分間常温で自然乾燥し、200℃で10分間加熱し、その後 400℃で1分間焼成し、室温まで冷却した。フッ素樹脂被膜層の平滑な部分の厚さは約 6 μ m であり突起部の平均高さは約 2.0 μ m であった。

- 25 このようにして得られたフッ素樹脂被覆ワイヤーの外観を図 6 に示す。
図 6 は走査型電子顕微鏡 (S E M) により倍率 220 倍で観察した写真

である。図 6 から明らかなとおり、フッ素樹脂被膜層表面にプライマー溶液に混合したホウ酸アルミニウム粒子の凸状の形状がフッ素樹脂に被覆された状態で滑らかな凸形状に成形されて被覆層を有するガイドワイヤーを得た。

- 5 図 7 は、本実施例のガイドワイヤーの模式的断面図である。フッ素樹脂被覆ワイヤー 20 は、超弾性合金ワイヤー 21 の表面に、ホウ酸アルミニウム粒子 25 を混合したプライマー層 22 とフッ素樹脂被膜層 23 が積層され、ホウ酸アルミニウム粒子 25 がフッ素樹脂層で被覆された突起 24 が滑らかな凸状に被覆されていた。
- 10 得られたフッ素樹脂被覆ワイヤーの平均摩擦抵抗値は 1.5 g であった。

(実施例 4)

- 実施例 3 のプライマー溶液に、ホウ酸アルミニウムに換え、PTFE 粒子（旭硝子社製商品名“L150J”）（平均粒子径約 9 μm ）を前記プライマー溶液の固形分濃度に対し 20 重量%添加して混合し、これをプライマー溶液とし浸漬方法によって長さ 2m、直径 0.35mm の超弾性合金ワイヤーに 2 μm の厚みにコーティングした。その後 10 分間常温で自然乾燥し、150℃で 30 分間加熱乾燥した。乾燥後のプライマー被膜面は多数の凸形状のフッ素樹脂がワイヤー表面に析出したような形でプライマー被膜とともにコーティングされていた。その後 PTFE よりも融点が高い PFA 微粒子分散ディスパーションを用い浸漬方法によりコーティング後、1 分間常温で自然乾燥し、200℃で 10 分間加熱し、その後 380℃で 1 分間焼成し、室温まで冷却した。フッ素樹脂被膜の平らな部分の厚さは約 7 μm 、突起部の高さ約 5 μm であった。また、
- 25 平均摩擦抵抗値は 1.8 g であった。

以上の実施例及び比較例から明らかなとおり、本発明のフッ素樹脂被

膜層と突起形成用フッ素樹脂粒子とが一体化焼成され、凸状フッ素樹脂粒子が滑らかな突起に形成されているワイヤーは、摩擦抵抗値がもっとも低かった。

産業上の利用可能性

- 5 本発明の医療用ガイドワイヤーは、フッ素樹脂被膜層とその表面から突出した粒子状物質からなる突起とが一体化焼成され、凸状部は滑らかな突起に形成されているため、カテーテルとガイドワイヤーとの摩擦抵抗を低減させることができ、カテーテルの体内挿入の操作が容易になる。
- また、芯材それ自体は変形などの加工をする必要がないので、芯材の持つ強度、弾性率などの特徴をそのまま生かすことができる。
- 10

また本発明の方法は、本発明の医療用ガイドワイヤーを効率よく合理的に、しかも安価に製造できる。

請求の範囲

1. 金属製ワイヤーの表面に少なくともフッ素樹脂被膜層が形成されている医療用ガイドワイヤーであって、

前記フッ素樹脂被膜層に粒子状物質が存在し、

5 前記フッ素樹脂被膜層は粒子状物質を覆い、かつ前記粒子状物質の少なくとも一部は表面凸形状の突起に形成されていることを特徴とする医療用ガイドワイヤー。

2. 前記フッ素樹脂被膜層の内層にさらにプライマー層が形成され、

10 前記プライマー層及びフッ素樹脂被膜層から選ばれる少なくとも一つの層に粒子状物質が存在し、

最外層の前記フッ素樹脂被膜層は前記粒子状物質を覆い、かつ前記粒子状物質の少なくとも一部は表面凸形状の突起に形成されている請求項 1 に記載の医療用ガイドワイヤー。

15 3. 前記フッ素樹脂被膜層に粒子状物質を含み、前記粒子状物質がフッ素樹脂であり、前記フッ素樹脂被膜と前記粒子状物質とは一体化焼成されている請求項 1 又は 2 に記載の医療用ガイドワイヤー。

4. 前記フッ素樹脂被膜層及び前記粒子状物質が、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、ポリ弗化ビニリデン (PVDF)、ポリ弗化ビニル (PVF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (PETFE) から選ばれる少なくとも一つを含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の医療用ガイドワイヤー。

25 5. 前記フッ素樹脂被膜層の厚みが、 $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の医療用ガイドワイヤー。

6. 前記突起の平均高さが、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載の医療用ガイドワイヤー。
7. 前記フッ素樹脂被膜層表面は、平坦部と多数の凸形状の突起が混在している請求項1に記載の医療用ガイドワイヤー。
- 5 8. 前記凸形状の突起の密度が、平均1個/ 0.01 mm^2 以上である請求項1, 6又は7に記載の医療用ガイドワイヤー。
9. 前記粒子状物質がプライマー層に存在しており、粒子状物質がフッ素樹脂か又は前記フッ素樹脂被膜層よりも融点が高い耐熱性物質である請求項2に記載の医療用ガイドワイヤー。
- 10 10. 前記粒子状物質がガラス粒子、金属粒子、プラスチック粒子、無機粒子及びセラミックス粒子から選ばれる少なくとも一つである請求項9に記載の医療用ガイドワイヤー。
11. 前記粒子状物質の平均粒子径がプライマー層の膜厚以上であって、平均粒子径が $0.5\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である請求項9に記載の医療用ガイドワイヤー。
- 15 12. 金属製ワイヤーの表面に少なくともフッ素樹脂被膜層を形成した医療用ガイドワイヤーの製造方法であって、
フッ素樹脂ディスパージョン中に突起用粒子状物質を混合してコーティング溶液を調製し、
- 20 前記溶液を前記金属製ワイヤーの表面に塗布し、乾燥後、前記フッ素樹脂ディスパージョンのフッ素樹脂の融点以上に加熱焼成することにより、
前記フッ素樹脂被膜層に粒子状物質を存在させ、
前記フッ素樹脂被膜層は粒子状物質を覆い、かつ前記粒子状物質の少なくとも一部は表面凸形状の突起に形成することを特徴とする医療用ガイドワイヤーの製造方法。
- 25

1 3. 金属製ワイヤーの表面にプライマー層とフッ素樹脂被膜層をこの順番で形成した医療用ガイドワイヤーの製造方法であって、

プライマー溶液及びフッ素樹脂ディスパーション溶液から選ばれる少なくとも一つの溶液中に粒子状物質を混合し、

5 前記プライマー溶液とフッ素樹脂ディスパーション溶液を前記金属製ワイヤーの表面にこの順番に塗布し、乾燥し、

最終工程で前記フッ素樹脂ディスパーションのフッ素樹脂の融点以上に加熱焼成することにより、最外層の前記フッ素樹脂被膜層が前記粒子状物質を覆い、かつ前記粒子状物質の少なくとも一部を表面凸形状の突起

10 起に形成することを特徴とする医療用ガイドワイヤーの製造方法。

1 4. 前記被覆用フッ素樹脂ディスパーション溶液中のフッ素樹脂固形分濃度が、20～60重量%である請求項1 2又は1 3に記載の医療用ガイドワイヤーの製造方法。

1 5. 前記粒子状物質の添加量をA、前記フッ素樹脂ディスパーション中の固形分をBとしたとき、 $[A / (A + B)] \times 100$ が1～60重量%である請求項1 2～1 4のいずれかに記載の医療用ガイドワイヤーの製造方法。

1 6. 前記粒子状物質の平均粒子径が、0.5～30 μm である請求項1 2又は1 3に記載の医療用ガイドワイヤーの製造方法。

20 1 7. 前記プライマー樹脂溶液中に、粒子状物質を混合してコーティング溶液を調製する請求項1 3に記載医療用ガイドワイヤーの製造方法。

1 8. 前記粒子状物質の存在量が、前記プライマー樹脂溶液の固形分重量に対して1～50重量%である請求項1 7に記載の医療用ガイドワイヤーの製造方法。

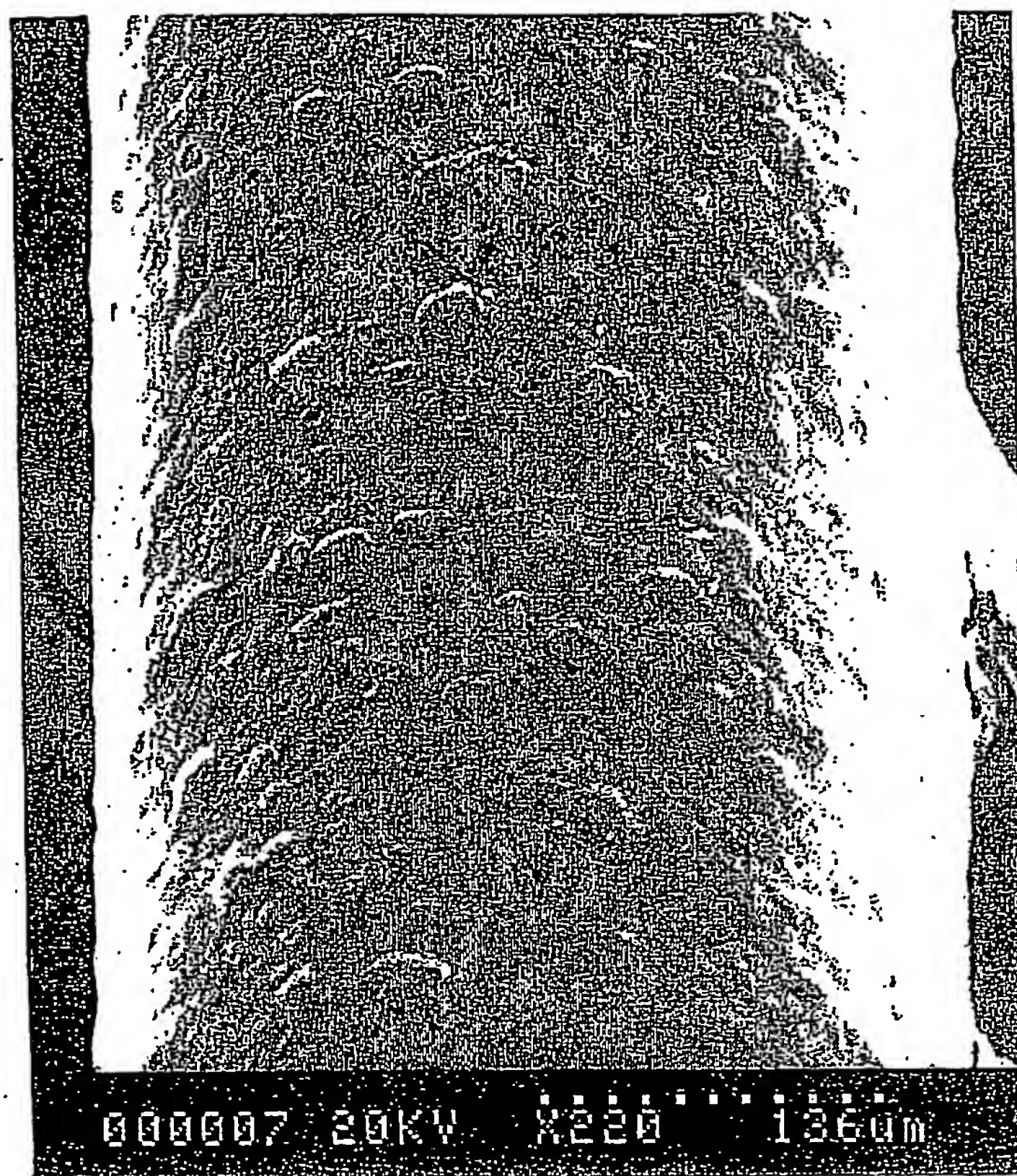


FIG. 1

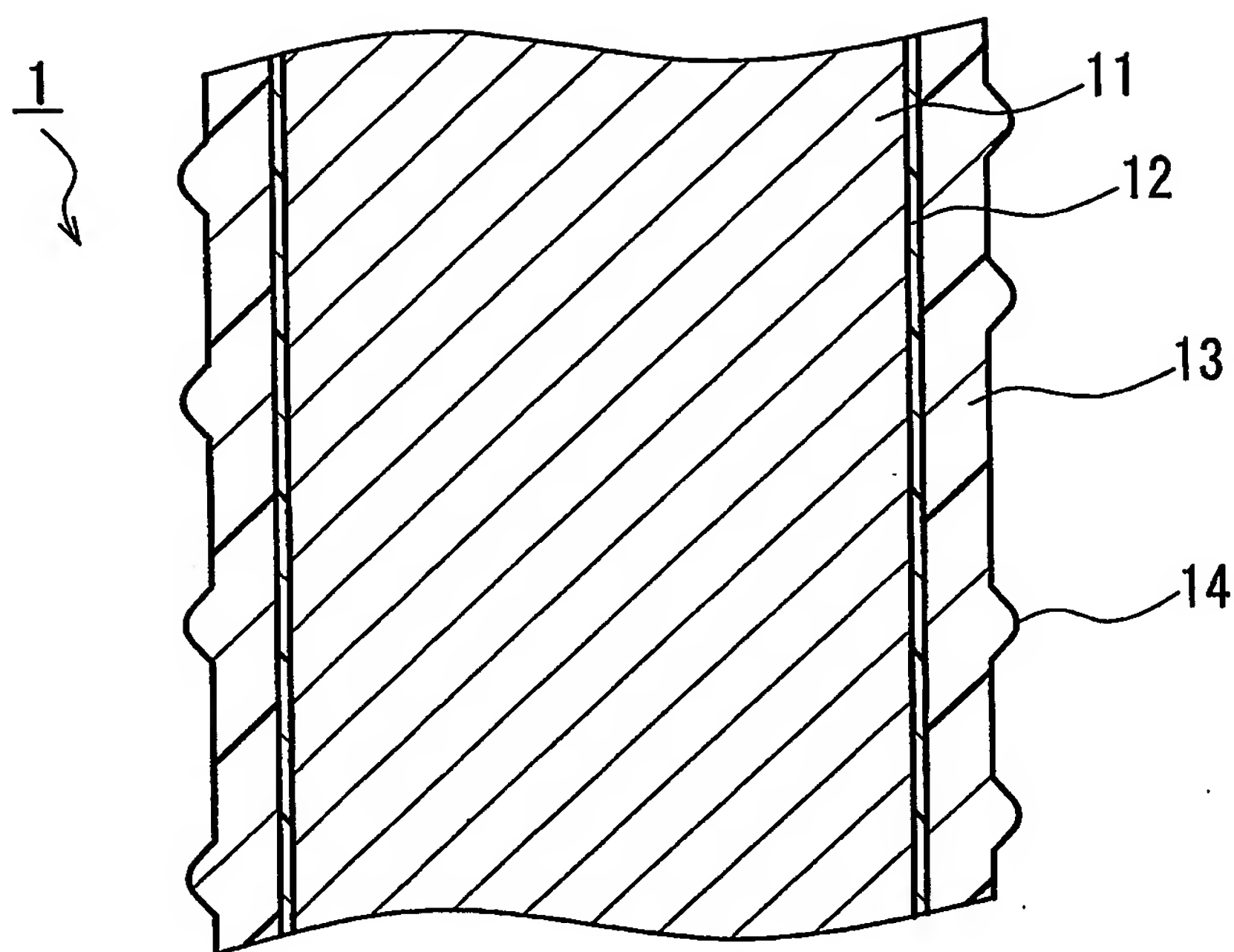


FIG. 2

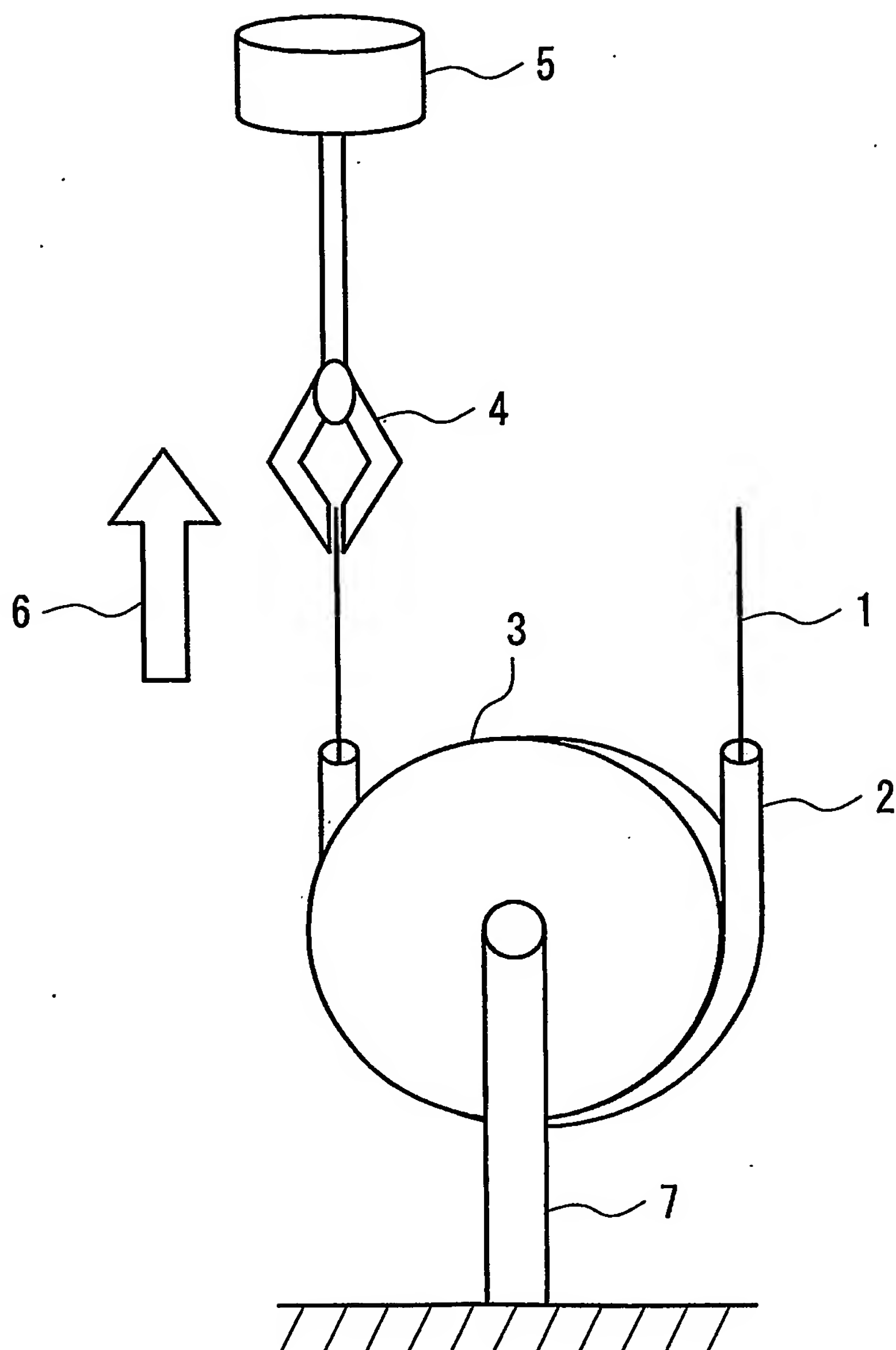


FIG. 3

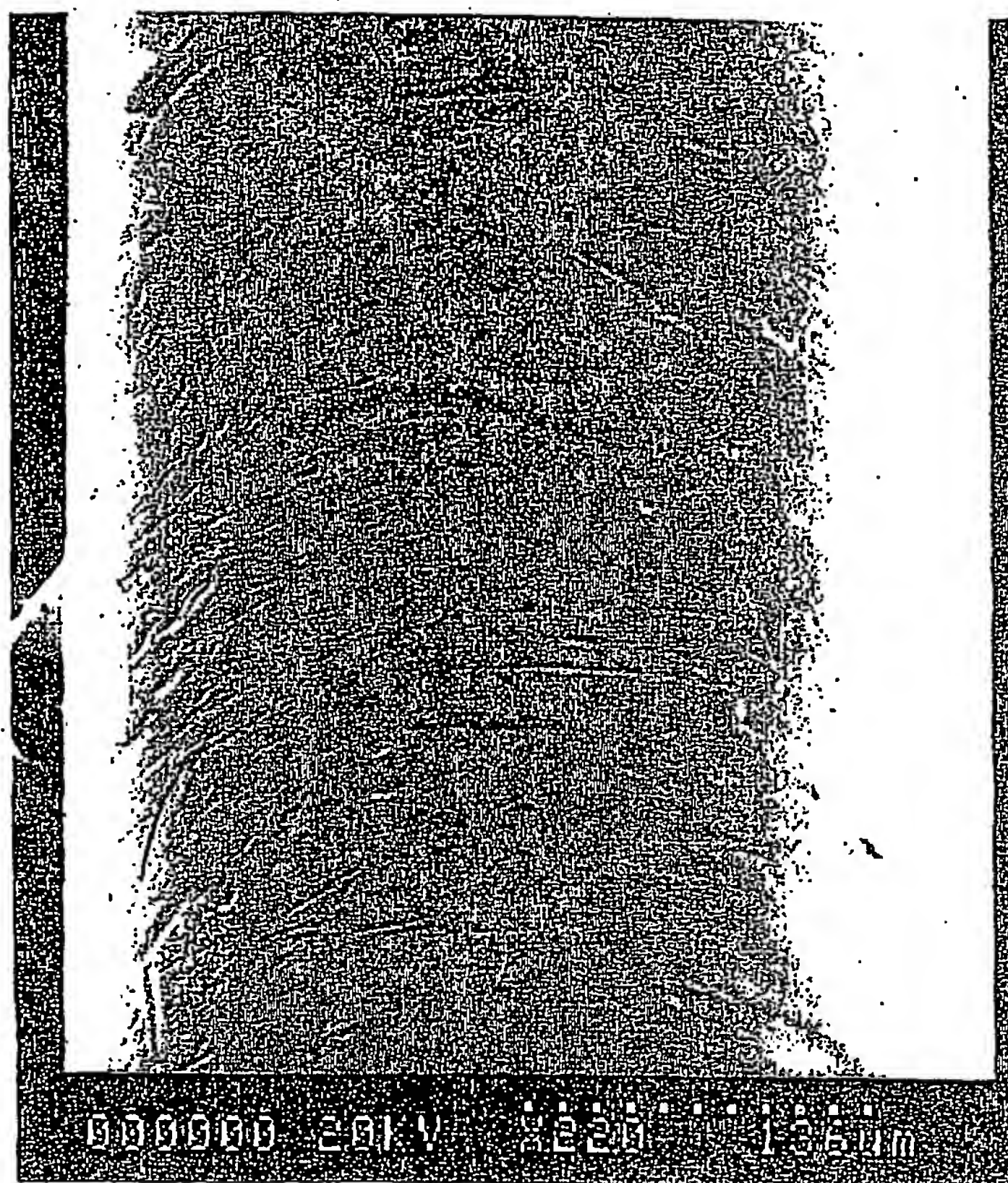


FIG. 4

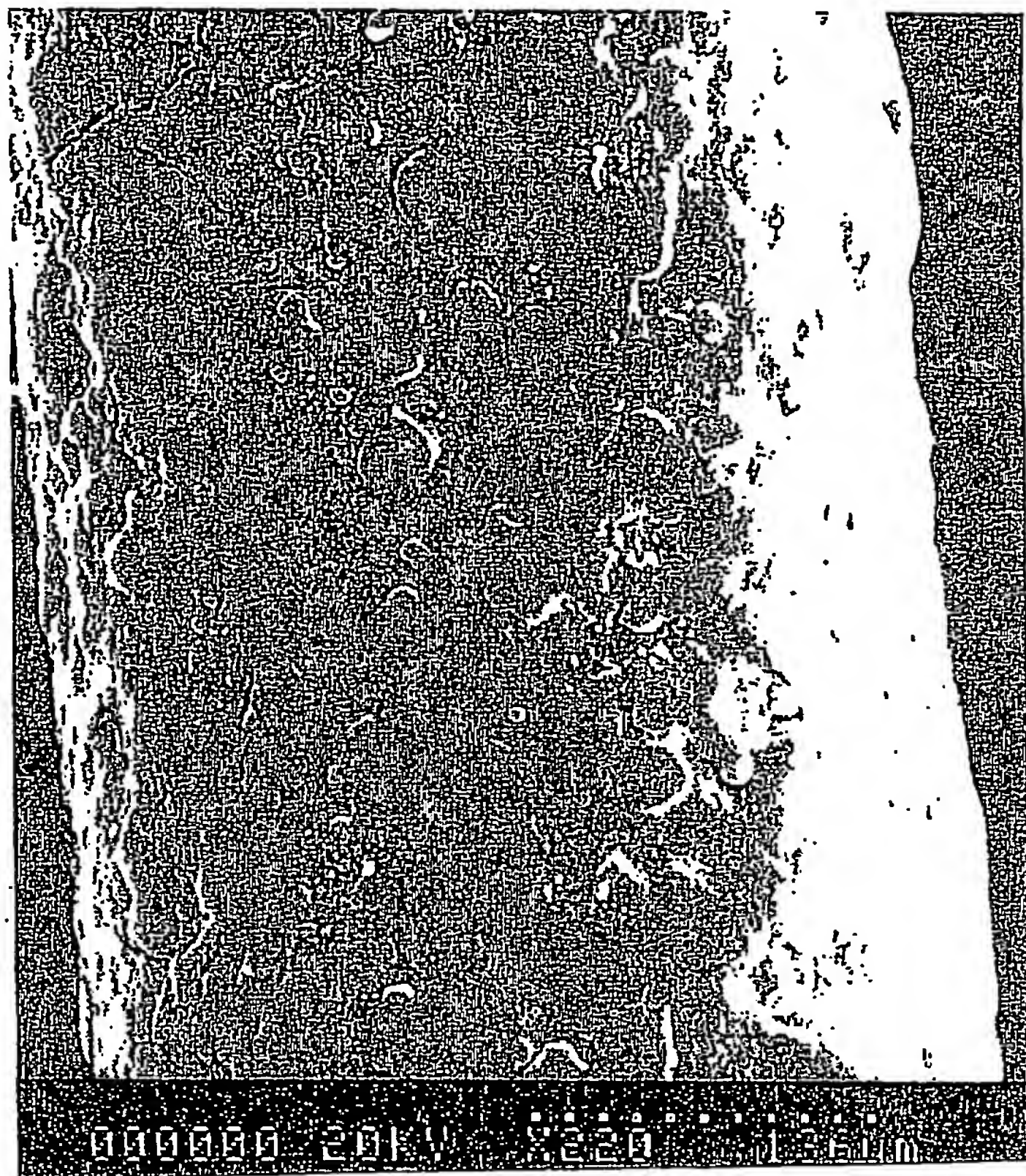


FIG. 5

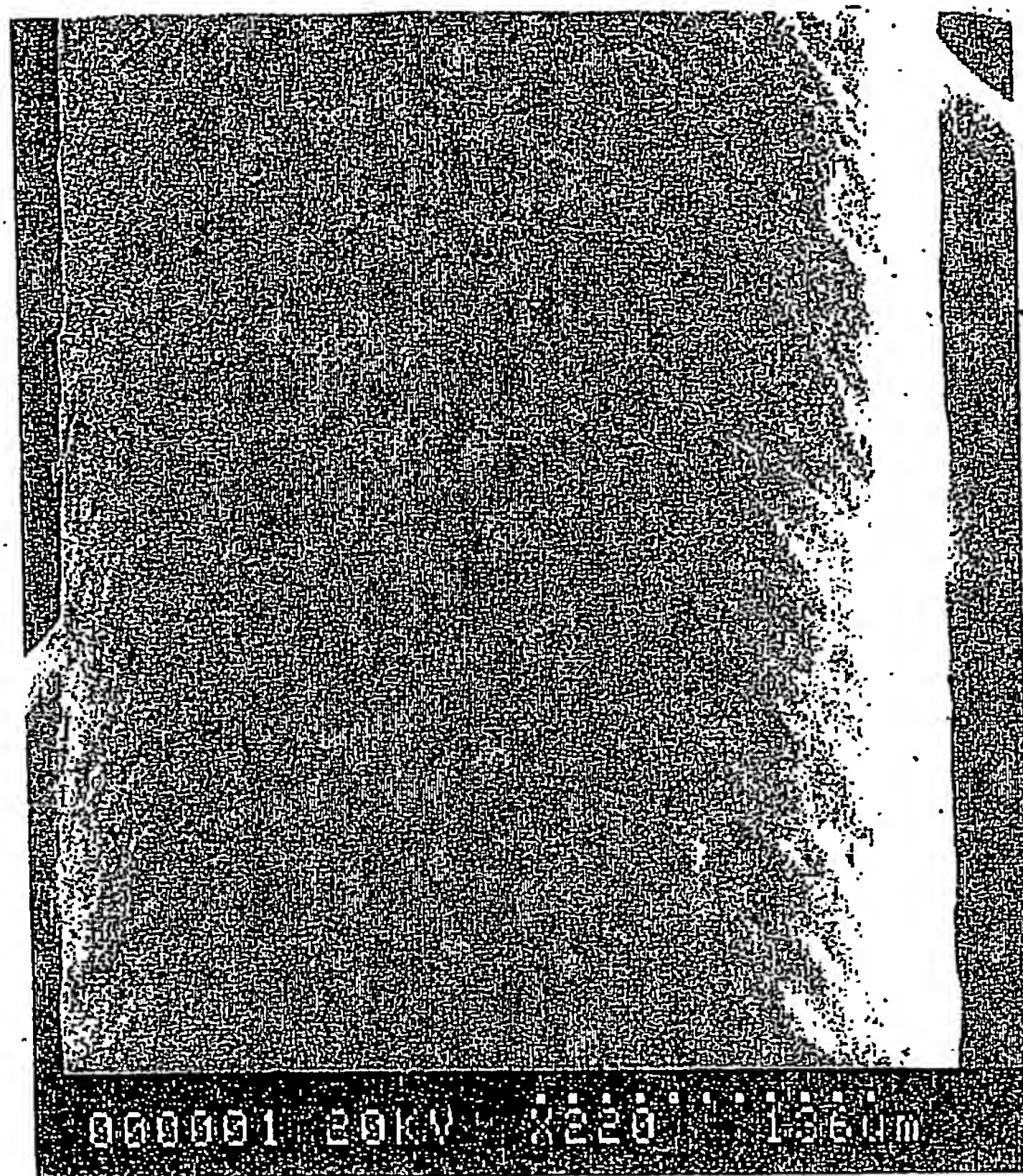


FIG. 6

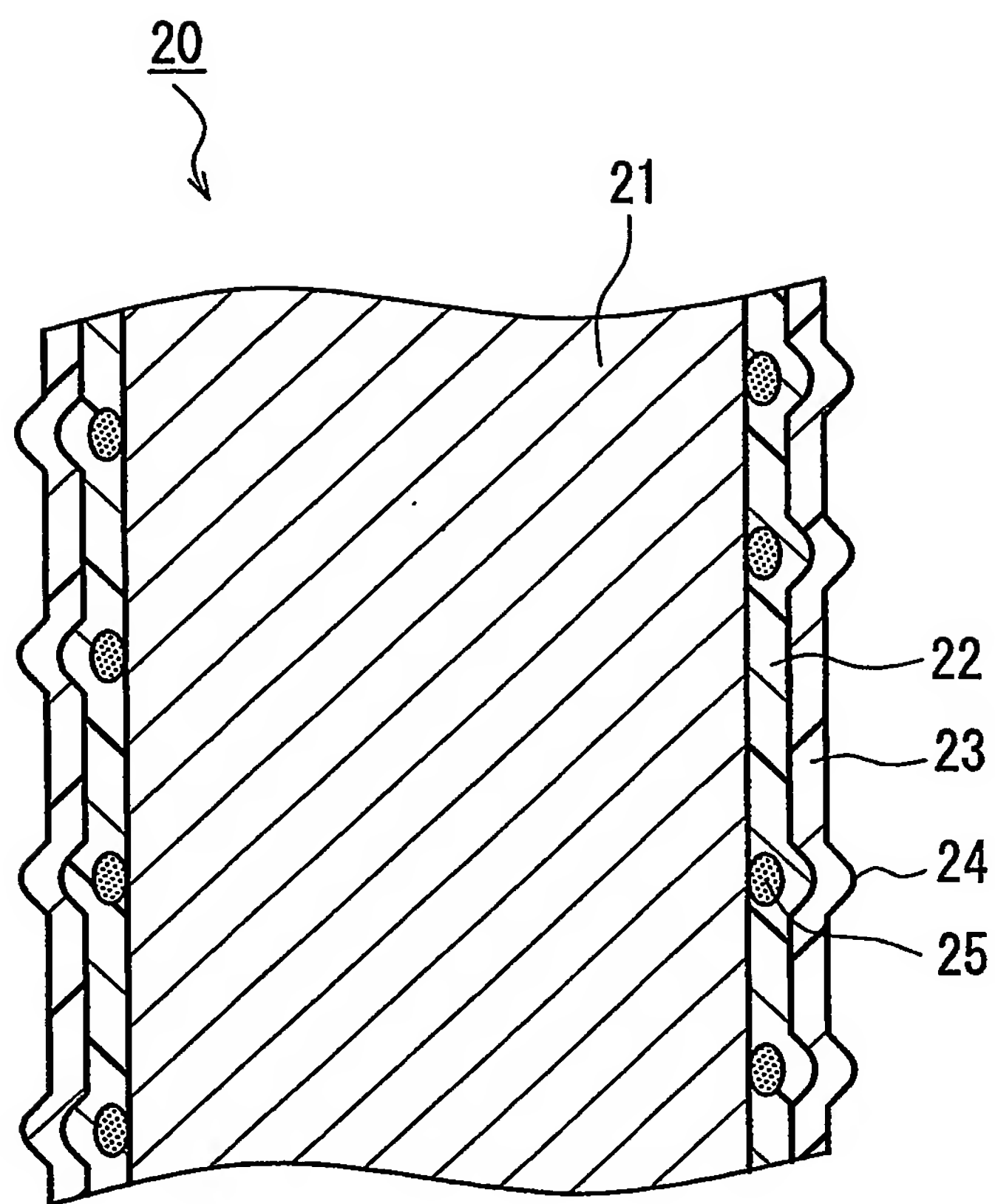


FIG. 7

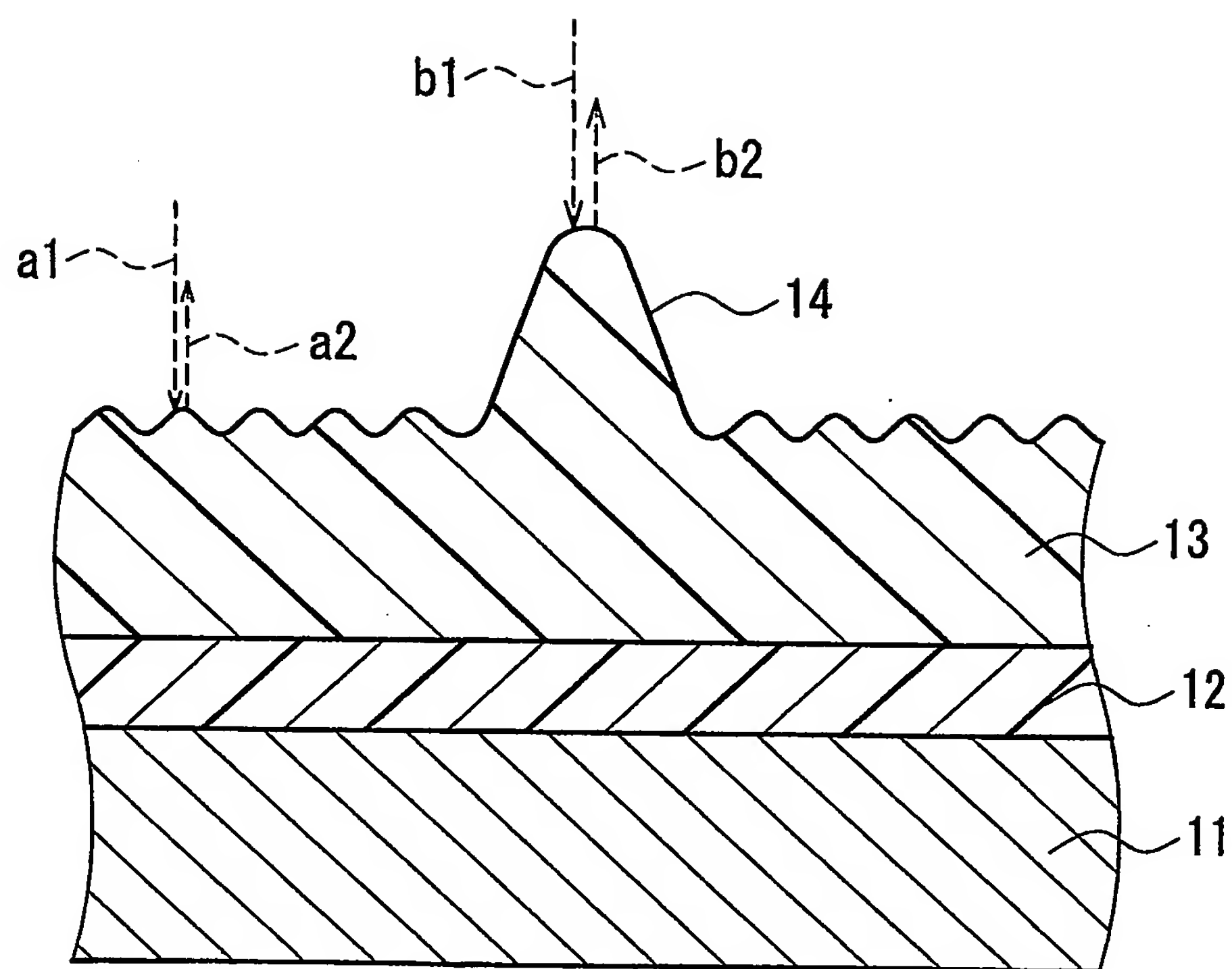


FIG. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A61M25/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A61M25/01, A61L31/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 6251085 B1 (Olympus Optical Co., Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), Full text; all drawings Full text; all drawings & JP 11-19217 A & DE 19829620 A	1-8, 12, 14, 16 9-11, 13, 15, 17-18
Y	WO 98/38258 A1 (Yuichi MORI), 03 September, 1998 (03.09.98), Full text; all drawings & EP 964037 A1	1-8, 12, 14, 16
Y	JP 2002-95735 A (Nippon Life Line Kabushiki Kaisha), 02 April, 2002 (02.04.02), Par. Nos. [0002] to [0005] (Family: none)	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 January, 2004 (23.01.04)

Date of mailing of the international search report
10 February, 2004 (10.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

PCT/JP03/11807

Relevant to claim No.

1-18

1-18

1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61M 25/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61M 25/01, A61L31/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	US 6251085 B1 (Olympus Optical Co., Ltd.) 2001.06.26 全文, 全図 全文, 全図 & JP 11-19217 A & DE 19829620 A	1-8, 12, 14, 16 9-11, 13, 15, 17-18
Y	WO 98/38258 A1 (森 有一) 1998.09.03 全文, 全図 & EP 964037 A1	1-8, 12, 14, 16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 01. 2004

国際調査報告の発送日

10. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安井 寿儀

3E

9530

電話番号 03-3581-1101 内線 3344

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-95735 A (日本ライフライン株式会社) 2002.04.02 段落【0002】－【0005】 (ファミリーなし)	2
A	WO 98/39049 A1 (SCIMED LIFE SYSTEMS, INC.) 1998.09.11 全文, 全図 & JP 2000-509641 A & US 5924998 A	1-18
A	EP 407965 A1 (Terumo Kabushiki Kaisha) 1991.01.16 全文, 全図 & JP 3-41966 A	1-18
A	JP 2000-271132 A (オリンパス光学工業株式会社) 2000.10.03 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-18